

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Ивановой Марины Александровны **«Первое твердое вещество, образованное в Солнечной системе»**, представленную на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 — геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

В диссертации М. А. Ивановой изложены результаты комплексного исследования космических объектов, представляющих собой первое твердое вещество, образованное в Солнечной системе. В рамках проведённых автором работ изучены и систематизированы различные типы минеральных образований - тугоплавких включений и хондр из метеоритов, относящихся к группам CV и CH-CB класса углистых хондритов. Эти минеральные ассоциации имеют возраст более 4.5 миллиарда лет и, согласно современным представлениям, являются наиболее древними твёрдыми образованиями Солнечной системы. Их изучение даёт возможность моделировать и воспроизводить процессы первичной конденсации, химического и изотопного фракционирования протопланетного вещества, предшественника небесных тел – планет и астероидов. Это определяет *актуальность* представляемой диссертации.

Целью работы явилось построение хронологии процессов образования вещества тугоплавких включений и хондр в протопланетном диске, и реконструкция последующего изменения данных объектов на родительских астероидах; выявление механизмов, ответственных за химическое и изотопное фракционирование малоизученных типов вещества на самых ранних стадиях образования Солнечной системы; обнаружение генетических связей между типами первичного вещества. Для достижения поставленной цели автором был сформулирован ряд задач, изложенных в автореферате и диссертации. Анализ результатов, изложенных в работе, свидетельствует об успешном выполнении поставленных задач. Исследования включали получение данных по минералогии, петрографии, химическому и изотопному составу различных типов тугоплавких включений и хондр, а также датирование процессов образования вещества ранней Солнечной системы (конденсации, плавления и испарения) на основании возрастных характеристик исследованных объектов; определение времени их преобразования на материнских телах хондритов за счет пост-аккреционных процессов.

Научная новизна работы выражается в ряде результатов, представляющих весомый вклад автора в современную геохимию и космохимию.

- Впервые рассчитан возраст образования Солнечной системы ^{207}Pb - ^{206}Pb методом на основании надежно определенных значений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношений, полученных для каждого отдельного CAI CV хондрита, построена хронологическая последовательность образования тугоплавких включений и хондр, подтвержден временной интервал их образования и впервые оценено время преобразования минералов аккреционных кайм вокруг тугоплавких включений под действием водных флюидов или метасоматоза на родительских астероидах.

- Детально изучены новые типы CAIs – составные и ультратугоплавкие включения.

- Обнаружены CAIs в форме простого и вогнутого диска.

- Идентифицированы новые минеральные фазы, в том числе: природный кальциевый алюминат, CaAl_2O_4 , названный дмитривановитом, продукт возможной небулярной конденсации и испарения, очень редко встречающийся среди CAIs и свидетельствующий либо об экстремальных условиях некоторых областей протопланетного диска (давлении $>10^{-3}$ бар или газа несолнечного состава), либо об испарении ранее существовавших включений с несолнечным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~ 0.3), которыми могли являться тонкозернистые шпинелевые включения; первый гранат, рубинит, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, имеющий конденсационное происхождение.

- Изучены и описаны составные включения, содержащие разнообразные типы CAIs, а также уникальные ультратугоплавкие включения, состоящие из минералов Y-тажеранит, Y-перовскит, Zr,Sc-пироксены, девисит, гроссманит, свидетельствующие о еще более высокотемпературном химическом и изотопном фракционировании по сравнению с Ca,Al-включениями. Предложены механизмы образования составных и ультратугоплавких включений.

- В ультратугоплавких CAIs обнаружено теоретически предсказанное распределение РЗЭ, полученное в результате фракционной конденсации ультратугоплавких включений по сравнению с обычными CAIs.

- Впервые изучен изотопный состав кислорода минералов и ультратугоплавких включений, который подтвердил их образование из газа, обогащенного изотопом ^{16}O с

последующим смешением изотопного состава в системе газ-расплав и расплав-твердое вещество время формирования минеральных фаз включений.

- Проведено теоретическое моделирование и экспериментальное изучение процесса испарения разнообразных расплавов CAIs, что впервые способствовало установлению генетических связей между CAIs углистых хондритов CV3 и CH-CB типов.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, шести глав, заключения и 2-х приложений. Список использованной литературы включает 333 источника.

Во введении представлены основные характеристики работы, сформулированы актуальность, новизна, цель и задачи исследования, представлены защищаемые положения.

Первая глава, «Тугоплавкие объекты ранней Солнечной системы» представляет собой литературный обзор и посвящена результатам исследования тугоплавких включений за последние 50 лет. Здесь приводится общепринятая классификация типов включений, их химический и изотопный состав, типичные картины распределения редкоземельных элементов, как наиболее важные характеристики CAIs. Сообщается об основных проблемах при определении возраста формирования CAIs и временных интервалах формирования, и на основании этого формулируются основные задачи исследования.

Во второй главе охарактеризованы образцы изученных метеоритов и изложены методики исследования. Была изучена большая коллекция CAIs (55 объектов) и хондр из метеоритов CV3 типа, Ефремовка и NWA 3118 и 70 CAIs из метеоритов CH-CB типа, NWA 470 и Ишеево. При выполнении работы использовались самые современные аналитические методы: оптическая микроскопия, SEM, EBSD, EPMA, SIMS, TIMS, ICPMS, SRXRF, эксперимент и теоретические расчеты. Обращает внимание большое количество обработанных элементных карт для получения точного химического состава объектов исследования и внушительный объем микрозондовых анализов, большинство из которых соискатель выполнил самостоятельно в ведущих лабораториях мира.

В Главе 3 изложена хронология процессов формирования вещества ранней Солнечной системы. Оценки абсолютных возрастов тугоплавких включений и хондр CV3 хондритов, полученные в этой работе, общепризнанны международным научным

сообществом, и по ним было рассчитано среднее значение времени образования кальций-алюминиевых включений - 4567.30 ± 0.16 млн лет и, следовательно, возраста образования Солнечной системы. Процессы преобразования CAIs CV3 хондритов в протопланетном диске продолжались менее 200 000 лет, как подтвердила Al-Mg систематика, а хондр – 3 млн лет. Впервые было определено время вторичных преобразований CAIs CV3 хондритов, которые происходили после аккреции родительского астероида углистых хондритов CV3 типа, под воздействием метасоматоза или водных флюидов, 3.37 ± 0.7 млн лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов по данным Cr-Mn системы.

В четвертой главе дается минералого-петрографическая характеристика CAIs CV3 хондритов. Среди большого количества исследованных CAIs были обнаружены и детально изучены уникальные по морфологии, минералогии и химическому составу включения. По морфологии были выделены включения в форме простого и вогнутого диска. Предполагается, что эти включения могли образоваться в результате пластической деформации во время их движения и торможения в протопланетном диске. Валовые составы CAIs CV3 хондритов разных типов (кроме составных и ультратугоплавких) представляют непрерывный ряд, постоянно отклоняющийся от рассчитанного тренда равновесной конденсации. В отличие от них валовые составы составных CAIs соответствуют этому тренду поскольку предположительно избежали процесса испарения. Ультратугоплавкие включения, в отличие от обычных CAIs, испытали многоступенчатую историю формирования в небулярных областях с различным изотопным составом кислорода и с фракционированным распределением РЗЭ, при самой высокой температуре. Важным результатом исследования является находка среди ультратугоплавких включений нового минерала – рубинита $\text{Ca}_3\text{Ti}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – первого минерала группы граната, содержащего трёхвалентный титан и вероятно, имеющего аккреционное происхождение.

В пятой главе даётся характеристика и объясняется происхождение кальций-алюминиевых включений в углистых хондритах CH-CB типа. Показано, что в CH-CB хондритах существуют две популяции тугоплавких объектов – такие же как в CV хондритах, только меньшие по размеру, и популяция очень тугоплавких CAIs, гросситовых и гибонитовых. Среди гросситовых включений впервые был обнаружен, изучен и зарегистрирован международной комиссией по номенклатуре новый минерал – дмитрийивановит (CaAl_2O_4), и были теоретически исследованы процессы конденсации из

газа солнечного и несолнечного состава, которые могли привести к формированию включений богатых гросситом и дмитрийивановитом.

Глава 6 посвящена процессам испарения протопланетного вещества и роли этих процессов в образовании кальций-алюминиевых включений разных типов. Соискатель экспериментально подтверждает правильность термодинамических расчетов, основанных на теории ассоциированных растворов, при изучении процесса испарения, как основного процесса формирования CAIs. Полученные данные согласуются с минералогическими и химическими характеристиками CAIs. Был сделан вывод о генетической связи между шпинелевыми тонкозернистыми включениями и гроссит-гибонитовыми CAIs.

Главные результаты и выводы диссертационного исследования суммированы в заключении. Они являются убедительными и представляют важный вклад в исследование процессов в ранней Солнечной системе. Защищаемые положения, сформулированные во вступительной части диссертации, полностью соответствуют выводам, полученным в работе.

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ в отечественных (Геохимия и Петрология) и зарубежных (Science, Geochimica et Cosmochimica Acta, Astrophysical Journal, American Mineralogist, Meteoritics and Planetary Science, Chemie der Erde - Geochemistry) журналах. Результаты исследования ежегодно докладывались на международных конференциях, одну из которых соискатель организовывал впервые в России (2018 г. 81-ая конференция международного Метеоритного общества, г. Москва).

Актуальность работы, научная новизна, важность поставленной цели и задач, личный вклад соискателя и защищаемые положения не вызывают никаких сомнений и возражений. Отдельно хотелось бы отметить, что это, по мнению оппонента, первая комплексная работа по тематике конденсации протопланетного вещества, написанная на русском языке. Так получилось, что базовые исследования в этой области космохимии пришлось на трудные для страны времена, и подавляющая часть статей и монографий опубликована в англоязычной литературе. Возможно, по результатам защиты диссертации автор опубликует монографию – это будет хорошим учебным пособием для студентов в области геохимии и космохимии.

В процессе ознакомления с работой у оппонента возник ряд вопросов, которые хотелось бы обсудить с соискателем в процессе защиты.

1. Диссертация имеет геохимическую направленность (что соответствует теме научной специальности), и соискатель большое внимание уделяет фракционированию редкоземельных элементов в процессе образования и эволюции тугоплавких включений. При этом автор делит РЗЭ на “легколетучие” и “труднолетучие” (по их оксидам), объясняя этой самой “летучестью” селективное накопление соответствующих РЗЭ в легкоплавких или тугоплавких минералах (и следовательно – в содержащих эти минералы включениях). Однако при этом не учитываются процессы кристаллохимической дифференциации, которые как раз и определяют селективное накопление тех или иных РЗЭ в минералах. Так, накопление “труднолетучих” РЗЭ и иттрия в кубическом диоксиде циркония – минерале тажеранита – имеет объяснение, не связанное с летучестью их оксидов. Труднолетучие РЗЭ известны также как РЗЭ иттриевой подгруппы – в трёхвалентном состоянии их ионы характеризуются относительно малыми величинами ионных радиусов. А тажеранит – это единственная из трёх модификаций ZrO_2 , которая не может существовать без примеси иттрия или РЗЭ иттриевой подгруппы (в силу своей структуры), и концентрирует их в своём составе. При этом РЗЭ цериевой подгруппы (легколетучие) выталкиваются из структуры тажеранита из-за больших радиусов ионов. При этом две другие модификации ZrO_2 – бадделеит и высокотемпературная тетрагональная фаза (обе тугоплавкие) – выталкивают любые РЗЭ из своего состава. Возможно, конечно, что именно присутствие иттриевых РЗЭ определяет образование тажеранита, а не бадделеита. Но и в таком случае это не связано с тугоплавкостью минерала – все модификации ZrO_2 очень тугоплавкие.
2. При всём большом количестве изученных включений их общий (физический) объём чрезвычайно мал. Это относится ко всем опубликованным данным по САІ, не только к результатам соискателя. При этом в таком мизерном объёме вещества САІ обнаружены сразу несколько собственных минералов скандия – и в нескольких разных метеоритах. То есть это не случайность, а скорее геохимическая закономерность. Будучи минералогом, я за 37 лет работы открыл всего лишь два минерала скандия, а большинство геологов не видели их никогда в жизни. Есть ли объяснение такому селективному концентрированию

скандия в САІ? Очевидно, что никакое испарение базальта в вакууме не приведёт к появлению в остатке собственных минералов скандия.

3. Вопрос, касающийся относительно летучих РЗЭ – европия и иттербия. Не может ли быть связано их аномальное поведение с тем, что они мигрируют в двухвалентном состоянии, и их аномалии в САІ связаны с упоминавшейся выше кристаллохимической дифференциацией? Ион Eu^{2+} известен хорошо, но соединения Yb^{2+} также получаются относительно просто. Учитывая наличие минералов трёхвалентного титана в системе, присутствие Eu^{2+} и Yb^{2+} - аналогов кальция – выглядит очень правдоподобным.
4. Модель, предполагающая первичное образование кальций-алюминиевых включений путём высокотемпературной конденсации оксидов Са, Al и Ti из газа, сейчас общепринята в космохимии, и естественно соискатель следует этой парадигме. Однако все основные минеральные фазы в данных включениях хорошо известны и в земных породах. Более того, ряд этих минералов были открыты именно на Земле, и только потом – обнаружены в САІ. Это, например, мелилит, перовскит, фассаит, уже упоминавшийся тажеранит, гроссит CaAl_4O_7 , ибонит (гибонит) $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, лакаргиит CaZrO_3 , ряд минералов иттрия и скандия. Все перечисленные минералы приурочены к земным пирометаморфическим породам – продуктам высокотемпературного отжига и переплавки осадочных пород, где не было никакой конденсации из газа. Возможно ли, по мнению соискателя, что нынешние САІ в углистых хондритах – это просто продукты кальцинации и переплавки водных карбонатов, гидроксидов и силикатов, присутствовавших в первичной протопланетной пыли, а затем подвергшихся высокотемпературной переработке и дифференциации при формировании САІ и хондр? Ведь общепринято, что именно водород и углерод были основными элементами в протопланетном облаке.

Нужно сказать, что вышеупомянутые комментарии носят дискуссионный характер, и никак не влияют на общую наивысшую оценку представляемой диссертации. Работа М. А. Ивановой представляет собой завершённое научное исследование эволюции первичного вещества протопланетного диска, и вносит существенный вклад в современную геохимию и космохимию. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Официальный оппонент:
доктор геолого-минералогических наук,
Профессор Кафедры кристаллографии
Института наук о Земле
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Бритвин Сергей Николаевич

Контактные данные:
тел.: 7(921)3131878, e-mail: sergei.britvin@spbu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
25.00.05 – минералогия, кристаллография

Адрес места работы:
199034, Санкт-Петербург, В.О., Университетская наб. 7/9,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт наук о
Земле
Тел.: (812) 350-66-88; e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
С.Н. Бритвина удостоверяю:

Заместитель начальника
Управления кадров

А.Д. Смородинцева

30 августа 2022